

Tartu Ülikool  
Loodus-ja tehnoloogiateaduskond  
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut  
Geograafia osakond

Bakalaureusetöö loodusgeograafias

**Alumiiniumi ringe Saarejärve kompleksseire ala männikus ja kuusikus**

**Riina Nõupuu**

Juhendaja: vanemteadur Jane Frey

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Osakonna juhataja:

Tartu 2014

## Sisukord

1. Sissejuhatus.....	3
2. Kirjanduse ülevaade.....	5
2.1. Üldalumiinium ja liikuv alumiinium metsamullas .....	5
2.2. Ca/Al suhte kasutamine mulla hapestumise ja taimede kasvustressi indikaatorina ....	7
2.3. Riikliku kompleksseire programmiline alumiiniumi ringe uurimine .....	8
3. Materjal ja meetodika .....	11
3.1. Saarejärve kompleksseire ala männiku ja kuusiku alustaimestik, puurinne ja mullastik .....	11
3.2. Al ja Ca andmestik mulla nõrgvee, elusokaste, varise ja peenjuurte kohta.....	15
3.3. Keemiline analüüs .....	18
3.4. Statistiline analüüs.....	18
4. Tulemused.....	19
6. Arutelu.....	28
7. Järeldused.....	31
8. Kokkuvõte .....	32
Summary .....	33
9. Tänuavaldused.....	35
10. Kasutatud allikad.....	36
Lisad 1-2.....	40
Lihtlitsents .....	42

## 1. Sissejuhatus

Muld on oluliseks keskkonnaks taimede kasvule, kuna selle kaudu toimub toitainete omastamine. Seetõttu mõjutavad lühiajalised kui ka pikaajalised füüsikalised-keemilised protsessid mullas taimede kasvu. Üheks oluliseks taimekasvu mõjutavaks ja muldkeskkonnas muutusi kaasa toovaks protsessiks on hapestumine. Mulla happesuse tõus halvendab taimedel toiteelementide kättesaadavust ja võib seeläbi taimekasvu pärssida.

Eesti kuulub parasvöötme Atlandi kontinentaalregiooni, mistõttu sademed ületavad aurumist ligi kahekordselt (Eesti viies kliima aruanne...2009). Sellega kaasneb Eesti muldadele iseloomulik karbonaatide leostumine. Selline reaktsioon hapestab mulla tahket osa ja alkaliseerib mullalahust ning pikaajalisel mõjul võib viia mulla aktiivse happesuse tõusuni (Loide, 2008). Mulla alumosilikaatide ja savimineraalide lagunemine huumushapete toimel viib vesinikioonide asumiseni mulla neelavasse kompleksi, mis hapestumise intensiivistudes muudab alumiiniumi liikuvaks ja iooniline alumiinium lahustub mullavette (Frey jt, 2006). Alumiiniumiioonide suured kogused võivad mõjuda taimede kasvule pärssivalt, tekitades Al-stressi (Ulrich 1983; Rout *et al.*, 2001), mistõttu on tähtis uurida selle täpsemat mõju muldkeskkonnale ja erinevate taimede kasvule.

Võimaliku Al-stressi kindlakstegemiseks tuleks uurida kogu alumiiniumi ringet konkreetses ökosüsteemis, kuna ka mulla pinnale jõudev sademevesi läbib rikastumisprotsessi puistu võrastikus ning nõrgudes läbi mulla osaleb nõrgvesi erinevates protsessides, mis mõjutavad vee keemilist koostist, sh ka happesust (Frey jt, 2006). Sademete vesi, mis sisaldab alati happelisi ioone, võib samuti viia mullas aktiivse happesuse tõusuni ja alumiiniumi liikuvaks muutumiseni. Seetõttu ongi vajalik uurida sademete ja erinevate keemiliste elementide mõju looduslikele kooslustele muldkeskkonna kaudu.

Antud valdkonna uurimiseks kogutakse rahvusvahelise Piiriülese õhusaaste kauglevi konventsiooni (nn Genfi konventsiooni) koostööprogrammi- kompleksseire ehk õhusaaste mõju ökosüsteemidele (*ICP IM, International Cooperative Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems*) programmi raames mullavett kindlaks määratud seirealadelt ja analüüsitakse seda kooskõlastatud metoodika alusel. Käesolevas bakalaureusetöös kasutatakse Saarejärve kompleksseire männiku ja kuusiku metsa ökosüsteemide mulla nõrgvee andmebaasi liikuva alumiiniumi ( $Al^{3+}$ ), kaltsiumiooni ja pH kohta aastatel 1997-2012. Antud töö eesmärgiks on uurida, kas ja mil määral on seireperioodil

toimunud kuusiku ja männiku proovialadel mulla hapestumine ning kuidas see on seotud ioonse alumiiniumi vabanemisega mulla vette ja võiks mõjutada taimekasvu, võttes arvesse indikaatorina kasutatavat Ca/Al molaarset suhet.

Saarejärve kompleksseire männiku ja kuusiku puistu vanus on vastavalt 120 ja 90 aastat, lisaks kasvavad metsad leedemullal (Frey jt, 2006), mistõttu võib olemasolevate andmete alusel püstitada hüpoteesi, et seireperioodil 1997-2012 võib männikus kui ka kuusikus olla intensiivistunud mulla hapestumine leetumise protsessi ja kõrge ligniini sisaldusega okaspuude varise happelise lagunemise koosmõjul. Uurimisküsimuseks jääb aga liikuva alumiiniumi vabanemine hapestumise protsessis ja selle võimaliku mõju hindamine kuuskedele ja mändidele.

Sellest lähtuvalt on käesoleva töö eesmärgiks:

1. Analüüsida Saarejärve kompleksseireala männiku ja kuusiku mulla hapestumise protsessi mulla nõrgvee keemiliste näitajate (pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) baasil.
2. Toimuva hapestumise korral uurida selle põhjust, keskendudes liikuva alumiiniumi uurimisel nii seireperioodi lõikes kui ka sesoonses dünaamikas.
3. Hinnata liikuva alumiiniumi sisaldust mulla nõrgvees kui võimalikku stressifaktorit puude peenjuurte kasvule.

Käesolev töö võimaldab olemasolevate seireandmete põhjal hinnata Saarejärve seireala kuusiku ja männiku ökosüsteemis mulla hapestumise protsessi ja liikuva alumiiniumi mõju. Nendele teadmistele tuginedes on võimalik paremini mõista metsaökosüsteemi mullas toimuvaid keemilisi protsesse ja nende mõju metsa kasvule ning toitainete omastamisele.

## 2. Kirjanduse ülevaade

### 2.1. Üldalumiinium ja liikuv alumiinium metsamullas

Alumiinium on üks enim levinuimaid elemente Maal. Seda leidub kõikides mullatüüpides, kuid selle toksilisus avaldub vaid happelises keskkonnas.

Alumiiniumi toksilisust kõrge kontsentratsiooni korral on iseloomustatud kui taimekasvu pärssivat tegurit. Mitmete uuringute põhjal on leitud, et alumiiniumi toksilisus ilmneb 2-3 mg/l juures mullalahuses, kus  $\text{pH} < 5.5$  (Pahlsoon, 1990, *cit. Rout et al.*, 2001). Alumiiniumi toksilisuse tase mullalahuses sõltub selle pH-st, savimineraalidest, orgaanilisest ainest, erinevate elementide kontsentratsioonist, sademete hulgast ja taimeliigist (Ulrich, 1983; Rout *et al.*, 2001; Ostrowska *et al.*, 2008).

Mitmete teaduslike uuringute põhjal on selgunud, et metsade ökosüsteemid on stressitundlikud erinevatele muutustele mullas. Need võivad väljenduda nii taime maapealsete ja/või –aluste osade kahjustustes (Ulrich, 1983). Sõltuvalt aluselistest ja happelistest ionide vahekorrast võib mullalahus olla neutraalne, happeline või aluseline. Happelise reaktsiooni korral on  $\text{H}^+$ -ioonide kontsentratsioon ülekaalus. Mulla happesus tuleneb erinevate mullaprotsesside omavahelisest suhtest: mulla geneesist, negatiivsest Ca ja Mg bilansist, happeliste väetiste kasutamisest, orgaanilise aine lagunemise iseloomust, happevihmadest, huumushapetest jne. Hapestumine metsades on tingitud mullalahuses leiduvatest vesiniku ionidest ja mulla kolloididel neeldunud vesiniku ja alumiiniumi ionidest. Muldade hapestumine (vesiniku ja alumiiniumi ionide kasv) limiteerib taimestiku kasvu, kui hapestumist tekitavaid ühendeid ei neutraliseerita mullas lahustunud karbonaatsete ühendite teel. See viib toodud ühendite akumulatsioonini mullas ning mullavees. Happeline reaktsioon võib jääda pikemaajaliselt püsima mullas ja mulla nõrgvees ka pärast otsese happelise depositsiooni või muu hapestumise protsessi lõppu (Ulrich, 1983; Astover, 2012).

$\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  on mullas leiduvad aluselised katioonid. Hapestumise käigus asendatakse need katioonid ioonse alumiiniumi ja  $\text{H}^+$ -ga, mis viib aluselistest katioonide väljaleostumiseni (Vanguelova *et al.*, 2007). Vesinikioonide asumine Ca asemele mulla neelavas kompleksis halvendab mulla struktuuri, muutes mullaosakesed kergesti lagunevateks ja pärssides õhu- ja veeläbilaskvust. Vesinik põhjustab mineraalide kristallvõres leiduva alumiiniumi vabanemist ja liikuvaks muutumist. Orgaanilise aine lagunemisel tekkivad huumushapped moodustavad

lagunevates silikaatides leiduva Fe ja Al -ga kolloidseid ühendeid, mis kantakse mulla illuviaalhorisonti (Loide, 2008). Silikaatsete mineraalide lagunemise tulemusel väheneb  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  osakaal mullas, tõuseb toksilise  $Al^{3+}$  sisaldus, mis viib lõpuks pH alanemiseni. Silikaatide murenemise korral väheneb mulla neelamismahtuvus, küllastusaste ja pH. Hapestumise protsess jätkub aluseliste katioonide edasise leostumisega ja seejärel alumiiniumi vabanemisega mullalahusesse (Lukac, Godbold, 2011).

Surnud orgaanilise aine lagunemisel tekivad alumiiniumi kelaatsed kompleksühendid, mis on mittetoksilised moodustised. Katsete käigus on näidatud mükoriisa leevendavat mõju mulla hapestumisele, kuna seenjuur takistab alumiiniumi jõudmist taime juurteni. Looduses toimub see aga sõltuvalt taime ja seene liigist (Vanguelova *et al.*, 2007).

Al-iooni kõrgem afiinsus võrreldes Ca-iooniga põhjustab Al-ioonide kontsentratsiooni kasvu mullas. pH langemise korral alla 5 ühiku, suureneb Al-hüdroksiidi lahustuvus (Lukac, Godbold, 2011) ja  $pH < 4,2$  juures algab alumiiniumi välja lahustumine mullast mulla vette (Gundersen, Beier, 1988). Seda pH taset peetakse ka indikaatornäitajaks, millest alates loetakse mulda ebasoodsaks keskkonnaks taimekasvule ja mikroorganismidele (Lukac, Godbold, 2011).

Taimede tundlikkus alumiiniumi suhtes sõltub taime liigist ja selle osadest. Kõige tundlikumaks peetakse taime peenjuuri (alla 2 mm läbimõõduga), kus on erinevate uurimuste põhjal mõõdetud kõrgeid Al kontsentratsioone. Alumiiniumi kahjustumise tulemusena jätkub juure juurdekasv kahjustunud osast, millega võib omakorda kaasneda suurem tundlikkus nii viiruste ja mikroobsete lagundajate kahjustava mõju kui ka toitainete defitsiidi suhtes (Ulrich, 1983; Hirano *et al.*, 2007). Godboldi ja Jentschke (1998) uurisid alumiiniumi akumulatsiooni taime juurtesse ja selle mõju taime kasvule ning täheldasid apoplasti suurt tähtsust alumiiniumi omastamise protsessis. Antud uuringu põhjal avastati alumiiniumi akumulatsioon taime apoplasti pektiinide negatiivselt laetud osade külge (Godbold, Jentschke, 1998, *cit.* Rengel, 1992; Godbold *et al.*, 1995; Keltjens, 1995; Vanguelova *et al.*, 2007). Seega alumiiniumi kõrge kontsentratsioon peenjuurtes iseloomustab Al otsesest omastamisest taime juurte poolt apoplasti ja sümplastide kaudu.

## **2.2. Ca/Al suhte kasutamine mulla hapestumise ja taimede kasvustressi indikaatorina**

Mulla hapestumise mõju taimede kasvule on võimalik iseloomustada taime erinevate parameetrite põhjal, nagu biomass, taimede morfoloogilised ja füsioloogilised tunnused ning toitainete sisaldus. Laboratoorsetes katsetes võetakse tihti arvesse biomassi ja morfoloogilisi muutuseid. Looduslikes tingimustes mõõdetakse toitainete sisaldust ja taimede füsioloogilisi muutusi. Muutused taimede biomassis ja morfoloogias ei ole alati otseselt põhjustatud mulla hapestumisest ja alumiiniumi kontsentratsiooni tõusust. Integraalsema näitajana kasutatakse mulla hapestumise mõju hindamiseks ökosüsteemidele Ca/Al kontsentratsioonide molaarset suhet nii mullavees kui ka taimede peenjuurtes. Madalat Ca/Al molaarset suhet taimede juurtes on seostatud kallooside tekke ja alumiiniumist tuleneva stressiga (Hirano *et al.*, 2006). Taime juured mullas on kõige vastuvõtlikumad erinevatele stressiallikele, mistõttu saab nende põhjal iseloomustada parimal viisil mullakeskkonnas toimuvaid kahjulikke muutusi (Ulrich, 1983; Hirano *et al.*, 2006; Vanguelova *et al.*, 2007).

Seega Ca/Al molaarset suhet peetakse heaks happesust iseloomustavaks indikaatoriks (Cronan, Grigal, 1995; Hirano *et al.*, 2007; Vanguelova *et al.*, 2007). Vastava indikaatori kasutamise võimalikkust hapestumise protsessi ja alumiiniumi mõju iseloomustamiseks alustas Bernhard Ulrich (Ulrich *et al.*, 1979) seoses metsade laiaulatusliku kahjustumisega Euroopas eelmise sajandi kaheksakümnen datel aastatel.

Taimede morfoloogilis-füsioloogilised muutused ei pruugi avalduda alumiiniumi väga madalate kontsentratsioonide juures, mistõttu tuleks alumiiniumi toksilise mõju iseloomustamiseks võtta lisaks morfoloogilistele ja füsioloogilistele muutustele kasutusele ka Ca/Al molaarne suhe (Vanguelova *et al.*, 2007). Samuti peavad Cronan ja Grigal (1995) Ca/Al molaarset suhet peamiseks ja üldistavaks metsa ökosüsteemide hapestumise iseloomustavaks indikaatoriks, kuna see näitab alumiiniumi kontsentratsiooni ja selle muutust mullalahuses vastavalt kaltsiumi olemasolule. Tähelepanu tuleks pöörata sesoonsetele erinevustele mullalahuse Ca/Al indikaatori väärtuses, kuna toitainete kontsentratsioonid mullalahuses sõltuvad oluliselt sademete ja aurumise vahekorra, samuti tuleks ka arvestada, et peente juurte kasv on sesoonne. Sellest tulenevalt on soovitatav võtta ka arvesse taimeliigi tundlikkust hapestumisele ja alumiiniumi akumulatsioonile, kuna mõnede taimeliikide puhul

ei täheldatagi alumiiniumi toksilist mõju taimede juurtele või teistele osadele, nt *Melastoma malabathricum* (Vanguelova *et al.*, 2007, *cit.* Watanabe *et al.*, 2005).

E. I. Vanguelova ja kaasautorid (Vanguelova *et al.*, 2007) koostasid ülevaatliku artikli Ca/Al indikaatori kasutamise võimalikkusest hapestumisprotsessi ja taimede stressile vastupanu iseloomustamiseks. Kirjeldamaks Ca/Al molaarse suhte sobivust hapestumise ja Al-stressi indikaatorina võeti arvesse järgnevaid kriteeriume: (a) happesuse sõltuvus alumiiniumi kontsentratsioonist; (b) tundlik reageerimine antropogeensete tegurite muutumisele; (c) mõõtmismetoodika keerulisus; (d) kasutamise võimalikkus; (e) prognooside tegemise võimalikkus; (f) võrreldavus teiste samalaadsete stressitaluvuse indikaatoritega.

Vastavates kriteeriumites tõusis esile Ca/Al suhte paindlikkus ja võrreldavus teiste näitajatega: Ca/Al suhe taime juurtes ja Ca/Al suhe mullalahuses. Nõrgimaks küljeks peetakse antud indikaatori kasutamise juures piisavas koguses peenjuurte saamist, mis on aega- ja tööjõudu nõudev protsess pidades silmas väljakaevamist ja pesemist. Teisalt annab Ca/Al molaarse suhte määramine mullalahuses ja/või taime teistes osades võimaluse tuvastada varakult hapestumise protsessi intensiivsust ja ulatust. Seda juhul, kui on olemas vastav aegrida kaltsiumi ja alumiiniumi kontsentratsioonidest (Hirano *et al.*, 2007; Vanguelova *et al.*, 2007).

Tuginedes eelnevalt läbiviidud uurimustele sobib Ca/Al molaarne suhe taimede Al-stressi ja mulla hapestumise iseloomustamiseks. Erinevatele katsetele toetudes on saadud positiivsed korrelatsioonid Ca/Al suhtes mullavees, peenjuurtes ja taime lehtedes; peenjuurte pikkuses; biomassis; kasvu intensiivsuses; kallooside tekkes jm füsioloogilistes või morfoloogilistes parameetrites (Vanguelova *et al.*, 2007).

### **2.3. Riikliku kompleksseire programmiline alumiiniumi ringe uurimine**

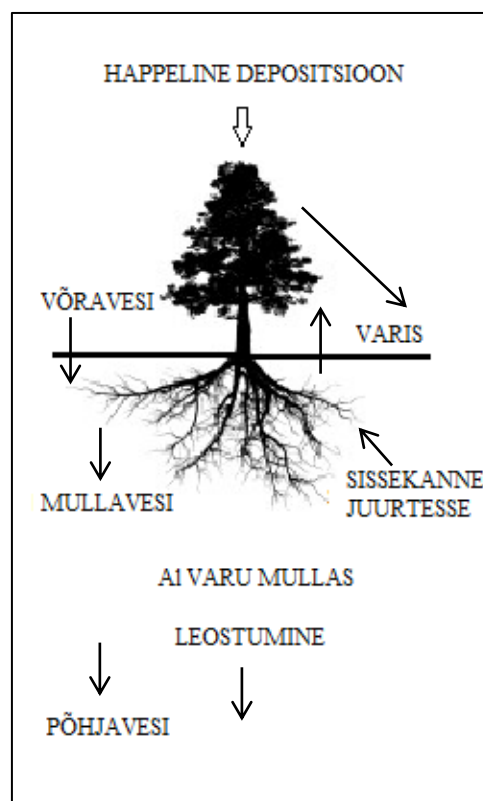
Eestis viiakse kompleksseiret läbi aastast 1996 kahel seireala: Saarejärvel (EE02) ja Vilsandis (EE01).

Rahvusvahelise piiriülese õhusaaste kauglevi konventsiooni integreeritud monitooringu ehk kompleksseire programmi „Integreeritud monitooring ja õhusaaste mõjust ökosüsteemidele“ eesmärgiks on seireala ökosüsteemide pidev bioloogilise, keemilise ja füüsikalise seisundi jälgimine; ökosüsteemides toimuvate reaktsioonide simulatsioonimudelite loomine ja



looduslike muutuste registreerimine (Saarejärve kompleksseire...2013). Pikemaajalise eesmärgina on kompleksseire eesmärgiks kirjeldada bioloogilise mitmekesisuse muutusi, ökosüsteemi reaktsioone kliima muutusele ja osoonikihi hõrenemisele (Nironen, 1993).

Seire käigus kogutakse sesoonne ja pikaajaline andmestik kasutades ühtset metoodikat, et tagada selle võrreldavus teiste seirealadega. Rahvusvahelise monitooringu üheks keskseks eesmärgiks on mõõta peamiste keemiliste elementide massivooge ökosüsteemis ja valgla maastikul (joonis 1). Saarejärve seiretööde raames kogutakse andmeid sademevee, mulla nõrgvee, valglast väljavoolava pinnavee, koosluste peapuuliigi elusokaste ja varise ning elusate peenjuurte kohta. Kompleksseire allprogrammide raames mõõdetakse Eestis üldalumiiniumi ja  $Al^{3+}$  kontsentratsioone mulla nõrgvees 10 ja 40 cm sügavuselt ning kuuse ja männi peenjuurtes, samuti analüüsitakse männi ja kuuse elusokastes ja varises mõõdetavaid kontsentratsioone (Saarejärve kompleksseire...2013).



Joonis 1. Alumiiniumi ringe metsa ökosüsteemis.

Ökosüsteemide antropogeense saaste taluvust on tähtis uurida nii teaduslikust kui ka poliitilisest aspektist. Kompleksseire andmestikku kasutatakse simulatsioonimudelites prognoosimaks ökosüsteemide seisundit vastavalt saastetasemete muutumisele (ICP IM...1998).

Kompleksseire programmi täitmise tulemusel saadakse teaduslikult usaldusväärne andmestik, mis on ka teiste samalaadsete programmide või uuringutega võrreldes ainulaadne. Ühtne hüdrokeemiline ja bioloogiline andmebaas võimaldab modelleerida kliima muutuse ja atmosfääri happelise depositsiooni vahelisi seoseid. Unikaalne andmebaas võimaldab kõiki ökosüsteeme ühendavate protsesside mudeli arendamist. Sealhulgas ülemaailmsed seirealad ja nende aegridade andmestik võimaldab määrata pikaajalisi muutuste trende (Nironen, 1993; ICP IM...1998).

### 3. Materjal ja metoodika

#### 3.1. Saarejärve kompleksseire ala männiku ja kuusiku alustaimestik, puurinne ja mullastik

Kompleksseire läbiviimiseks rajati 1994. aastal Eestis Saarejärve intensiivala (EE02) Saarejärve valglale (Saarejärve kompleksseire aruanne...2005). Saare järve valgla, sh Saarejärve intensiiv-seireala, asub Jõgevamaal Saare vallas (58°39'; 26°45' WGS84) Kõrg-Eesti maastikuprovintsi Vooremaa maastikurajoonis. Kogu valgla moodustab 333 ha suurune ala, millest 27 ha moodustab Saare järv (joonis 2). Kompleksseire püsiproovialad paiknevad Saare mõhnastikul (Saarejärve kompleksseire...2013; Frey jt, 2006).



Joonis 2. Saarejärve kompleksseire ala (EE02) männiku ja kuusiku asukoht (Saarejärve kompleksseire aruanne...1997).

Piirkonna geoloogiline aluskord koosneb settelistest moondekivimitest ja aluspõhja moodustab Kesk-Devoni Narva lade. Mõhnastik on karbonaadivaese kattega koosnedes peamiselt jääjärvelise tekkega liivadest ja aleuriitidest. See on ka põhjuseks, miks antud seirealal on moodustunud leede-, siirdesoo-, leede glei- ja leetunud gleimullad (Frey jt, 2006).

Saare järve valgjal eristatakse 15 erinevat mullatüüpi. Üle kolmandiku alast moodustavad nõrgalt ja tugevalt leetunud leedemullad, tugevasti leetunud gleistunud leetmullad, leede- ja leetunud gleimullad, küllastunud turvastunud ja leetjas gleimullad (joonis 3).

Kompleksseire aineringelist osa viiakse läbi kahes okaspuukoosluses: pohlamännikus ja mustikakuusikus (Saarejärve kompleksseire...1997). Pohlamännik asub Saarejärve seireala mõhna lael ning mustikakuusik vastava mõhna jalamil. Vastavalt seirealade geomorfoloogilisele asukohale laiub metsatüüpide all glatsiofluviaalsest liivas pinnakate, millel on kujunenud keskmiselt leetunud leedemullad ja sügavalt leetunud leedemullad (Frey jt, 2006).

Leedemullad on tüüpilised liivalõimisega metsamullad, mille profiili ehitus on järgmine: O-Ah-E-Bh/Bhs/Bs-C (Breemen; Buurman, 2002; Astover, 2012) Tavaliselt kõdu all huumushorisont puudub või on väga väikese tusedusega. Akumulatsiooni horisondi all on väljakujunenud kvartsirikas hele leethorisont- E. Selle all on omakorda sisseuhtehorisont- B (Astover, 2012; Saarejärve kompleksseire...2013).

Leedemuldade tekke põhjuseks on kamardumisprotsessi puudumine või väga vähene toimumine. Huumusprofiili iseloomustab eksogeensus ja põhiosa orgaanilisest ainest asub huumuskatte kujul. Väljakujunenud leethorisont tekib leedemuldadesse orgaanilise aine laguproduktide ja nende saaduste ümberpaiknemisest leethorisonti. Mullaprofiili pidev läbipesemine suurendab kaltsiumivaegust ja intensiivistab hapestumise protsessi. Lisaks on see põhjustatud ka kõrge C/N suhtega aeglaselt lagunevast varisest (Astover 2012; Saarejärve kompleksseire...2013).

Männiku proovialal jääb põhjavesi 16 m sügavusele, samal ajal kui kuusikus tõuseb see 3 meetrini. Sellest tulenevalt on kuusiku proovialal mullas paremad niiskustingimused ning aastane aurumise ja sademete nõrgumise vahekord on parem kui männikus. See on kujundanud ka tusedama eluviaalhorisondi (30-40 cm). Väljauhtehorisondi tusedus männikus ulatub 20 cm-i, illuviaalhorisondi sügavuseks on seal keskmiselt 40 cm ja kuusikus kuni 75 cm. Eelnimetatud männiku ja kuusiku mullaprofiili andmed toetavad kahel seireala väljakujunenud mullatüüpide erinevusi: pohlamännikus on keskmiselt leetunud leedemuld, mustikakuusikus sügavalt leetunud leedemuld (LISA 1, LISA 2) (Frey, 2006).



Seirealadel levinud mullad määravad taimede kasvukohatüübid ning tabel 1 on välja toodud Saarejärve mõlemale seirealale iseloomulikud taimekooslused. Vastavalt taimekoosluse tüübile on põõsarinne kõige vähem mitmekesisem võrreldes teiste rinnetega. Puhmarinne on männikus mitmekesisem kui kuusikus, mis see-eest omab paremini väljakujunenud rohurinnet.

Tabel 1. Taimekoosluste ülevaade Saarejärve kuusiku ja männiku seirealadel (Saarejärve kompleksseire aruanne...2013).

TAIMEKOOSLUS	KUUSIK	MÄNNIK
<b>Põõsarinne</b>	Pihlakas ( <i>Sorbus aucuparia</i> )	-
<b>Puhmarinne</b>	Pohl ( <i>Vaccinium vitis-idaea</i> ), mustikas ( <i>Vaccinium myrtillus</i> )	Pohl ( <i>Vaccinium vitis-idaea</i> ), mustikas ( <i>Vaccinium myrtillus</i> ), kanarbik ( <i>Calluna vulgaris</i> ), sookail ( <i>Ledum palustre</i> )
<b>Rohurinne</b>	Palu-härghein ( <i>Melampyrum pratense</i> ), võnkvars ( <i>Deschampsia flexuosa</i> ), karvane piiphein ( <i>Luzula pilosa</i> )	Võnkvars ( <i>Deschampsia flexuosa</i> ), piibeleht ( <i>Convallaria majalis</i> ), karvane piiphein ( <i>Luzula pilosa</i> ), palu-härghein ( <i>Melampyrum pratense</i> ), jänesekapsas ( <i>Oxalis acetosella</i> )
<b>Samblarinne</b>	Laanik ( <i>Hylocomium splendens</i> ), lehviksammal ( <i>Ptilium crista-castrensis</i> ), palusammal ( <i>Pleurozium schreberi</i> ), lainjas kaksikhammas ( <i>Dicranum polysetum</i> ), soovildik ( <i>Aulacomnium palustre</i> ), harilik raunik ( <i>Plagiochila asplenioides</i> )	Palusammal ( <i>Ptilium crista-castrensis</i> ), laanik ( <i>Hylocomium splendens</i> ), lainjas kaksikhammas ( <i>Dicranum polysetum</i> ), liivkarusammal ( <i>Polytrichum piliferum</i> )

### **3.2. Al ja Ca andmestik mulla nõrgvee, elusokaste, varise ja peenjuurte kohta**

Rahvusvahelise Genfi konventsiooni kompleksseire programmi andmebaasis on Eestis olemas Saarejärve seireala (EE02) pikaajaline ja usaldusväärne andmestik Al ja Ca kontsentratsioonidest mullas, nõrgvees, elusokastes, varises ja peenjuurtes. Kompleksseiret on Saarejärve valgala intensiivalal teostatud alates aastast 1996, seega on praeguseks olemas andmed 18 järjestikuse aasta kohta. Antud lõputöös kasutasin Saarejärve kompleksseire andmeid 1997-2012 aasta kohta, kuna 1996. aasta andmerida on poolik. Andmed on esitatud kaalutud keskmiste väärtustena.

Rahvusvahelise kompleksseire raames tehakse mõõtmisi 20 kohustusliku allprogrammi ja 2 valikulise alaprogrammi järgi, mida täidetakse igal aastal või kindlate aastate järel (mullakeemia ja taimestiku analüüs) (Nironen, 1993). Lõputöös kasutatavates andmetes on kokku kogutud kompleksseire andmebaasi iga-aastaste mõõtmiste tulemused. Seiret on läbiviinud teadusühing IM SAARE koostöös Tartu Ülikooli loodusgeograafia tudengitega.

Vastavalt käesoleva lõputöö teemale kasutan Saarejärve kompleksseire (a) männiku ja kuusiku mulla nõrgvee (SW); (b) metallide akumulatsioonide andmeid männiku ja kuusiku peenjuurtesse (TA), (c) kuuse- ja männiokste keemia (FC) ja (d) mullakeemia (SC) allprogrammide andmeid huvitades eelkõige alumiiniumi ja kaltsiumi kontsentratsioonidest (Saarejärve kompleksseire...1997-2013).

#### Proovide kogumise metoodika

Mulla nõrgvee olemasolul kogutakse see Saarejärve intensiivala männikust ja kuusikust iga kuu viimasel päeval. Vastavalt kompleksseire programmi eesmärgile koguda mullavee pikaajalisi ja võrdlevaid analüüse koos depositiooni andmetega, kasutatakse nõrgvee kogumiseks just plaatlüsimeetreid (joonis 3), sest nendega saab iseloomustada mullavee esmast fraktsiooni, mis kirjeldab ioonide liikumist mulla horisontides ja samas saab täpselt arvestada nõrguva vee kogust pinnaühiku kohta. Plaatlüsimeetrid on valmistatud roostevabast terasest olles ristkülikukujulised ja pindalaga 0,1 m<sup>2</sup>. Need on ühelt poolt teritatud, ühtlase tõusva servaga ning ülejäänud külgedelt ümbritsetud 2 cm kõrguse randiga. Lüsimeetri põhja keskel asub väljavoolu toru, mis on voolikuga ühendatud 6-liitrilise kogumisnõuga (Frey jt, 2006).



Nõrgvee kogumine plaatlüsimeetriga toimub kõdu- ja väljauhtehorisontide alt, seega männikus 5-10 cm ( $O_1$ - $O_3$  horisont) ja 30-40 cm (E horisont) sügavuselt ning kuusikus 10 cm ( $O_1$ - $O_2$  horisont) ja 40 cm (E horisont) sügavuselt (LISA 1, LISA 2). Kummaski koosluses kasutatakse kuut lüsimeetrit mõlemas sügavuskihis. Plaatlüsimeetrid on paigaldatud mullakihti meetri sügavuse kaeve küljelt kahjustamata ülespoole jäävaid mullakihte.



Joonis 3. Saarejärve kompleksseires kasutatav plaatlüsimeeter nõrvee kogumiseks. (Saarejärve kompleksseire...1997).

Alumiiniumi ja kaltsiumi sisalduste määramine puude elusokstest toimub talvisel puhkeperioodil, kuna sellel ajal on kõik kasvuilmingud, sh fotosüntees, transpiratsioon ja toitainete retranslokatsioon pidurdunud. Korjatud männi ja kuuse okstelt eraldatakse koondproovina ühevanuselised okastatud võrsed, mis kuivatatakse laboratoorsetes tingimustes 40 kraadi juures ning seejärel määratakse nende keemilised näitajad.

Varise kogumiseks on Saarejärve seireala männikusse paigutatud 5 ja kuusikusse 4 kogujat (joonis 4). Männikus kogutakse varist kokku 2,5 m<sup>2</sup>-lt ja kuusikus 4 m<sup>2</sup>-lt. Kogujate tühjendamine toimub lumevabal perioodil iga kuu lõpus ning lumega kuudel kogutakse varis pärast lume sulamist. Seejärel järgneb õhkkuiva varise sorteerimine okkavariseks ja mitteokkaliseks variseks, millel järgneb sorteeritud koguste kaalumine ning keemiline analüüs (Saarejärve kompleksseire...2000; Frey jt, 2006).





Joonis 4. Saarejärve kompleksseires kasutatavad varisekogujad. (Saarejärve kompleksseire...1997).

Peenjuurte ( $D < 2 \text{ mm}$ ) kasvuks vajalike keemiliste ainete kontsentratsioonide määramiseks paigaldati männiku ja kuusiku proovialadele puude peente juurte sissekasvuvõrkude liinid, et saada kindla vanusega peenjuuri (Saarejärve kompleksseire...2010).

### **3.3. Keemiline analüüs**

Saarejärve kompleksseire programmi raames teostatavaid keemilisi analüüse viib läbi rahvusvaheliselt akrediteeritud labor: OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse Tartu filiaal. Kogu seiret puudutav analüüs toimub vastava allprogrammi raames nõutud elementide osas rahvusvaheliselt kinnitatud analüüsimeetoditega (Nironen, 1993).

pH määramine mullavees toimub pH -meetriga PH\_EW20, PH\_EC20, PH\_EK20 meetoditel.

Kaltsiumi (CA\_AFN) ja alumiiniumi (MET\_NF, MET\_NG, MET\_AFN, MET\_AGN) sisaldust määratakse aatomabsorptsioon spektromeetrilisel meetodil (Saarejärve kompleksseire...2013).

### **3.4. Statistiline analüüs**

Antud lõputöös kasutasin Mann-Kendall'i trendianalüüsi (Salmi *et al.*, 2002) Saarejärve kompleksseire andmete aegridade analüüsimiseks. Nimetatud statistiline meetod on kasutuses ka teistes Genfi konventsiooni seire programmides, näiteks Saasteainete kaugkande seires-EMEP-s (EMEPi kodulehekül, 2014).

## 4. Tulemused

### Mulla nõrgvee pH, $\text{Al}^{3+}$ ja $\text{Ca}^{2+}$ kontsentratsioonide trendianalüüs 1997-2012

Saarejärve kompleksseireala männikus ja kuusikus on toimunud alates 1997. aastast kuni 2012. aastani muldade hapestumine, mis kajastub mulla nõrgveest mõõdetud pH statistiliselt usaldusväärses alanemises (tabel 2). Aastatel 1997-2012 mõõdetud pH väärtused jäid uuritava alal vahemikku 3,3-7,99. Saavutades minimaalseima ja maksimaalseima tulemuse Saarejärve kuusikus 2012. juuni- ning 1997. aasta juulikuus. Võrreldes pH väärtuste ajalisi trende kalendrikuude lõikes (tabel 3), saadi statistiliselt usaldusväärsed pH alanemised Saarejärve männikus 10 cm sügavusel mõõdetud nõrgvees augustis ja septembris, 40 cm sügavusel aga oktoobris. Kuusikus ülemises kihis on toimunud statistiliselt oluline muutus juulis ja augustis, 40 cm sügavusel aga septembris.

Vastavalt andmetele tabelis 2 on toimunud ajavahemikus 1997-2012 liikuva alumiiniumi kontsentratsiooni tõus ja samal ajal kaltsiumi langus mulla nõrgvees. Alumiiniumi kontsentratsiooni statistiliselt tõene tõus 10 cm sügavuses on olnud suurem Saarejärve männikus kui kuusikus. Kuusiku ja männiku 40 cm sügavusest kogutud nõrgvees on täheldatav alumiiniumi sisalduse langus, kuid vaid kuusikus mõõdetav tulemus on vastavalt Mann-Kendall'i testile statistiliselt usaldusväärne (tabel 2). Andmete trendianalüüs kalendrikuude lõikes näitab suurimat alumiiniumi kontsentratsiooni tõusu aprillikuus (talviste sulavete nõrgvesi) männikus ja maikuu kuusikus. Samuti on ioonse alumiiniumi kontsentratsioonid kõrged sügisperioodil (tabel 3).

Tabel 2. Mann-Kendall'i trendianalüüs Saarejärve kompleksseire männiku 10 cm-l (M\_10), 40 cm-l (M\_40) ja kuusiku 10 cm-l (K\_10), 40 cm-l (K\_40) pH, liikuva alumiiniumi ( $\text{Al}^{3+}$ ) ja kaltsiumi ( $\text{Ca}^{2+}$ ) kontsentratsioonide muutusest aastatel 1997-2012 (Q: - alanev trend; + tõusev trend) ja aegrea statistiline usaldusväärsus (P: \*  $\alpha = 0.05$ ; \*\*  $\alpha = 0.01$ ; \*\*\*  $\alpha = 0.001$ ; +  $\alpha = 0.1$ ).

1997-2012	pH		Al (mg/l)		Ca (mg/l)	
	Q	P	Q	P	Q	P
M_10	-0,032	*	0,014	*	-0,141	+
M_40	-0,031	*	-0,009		-0,080	*
K_10	-0,003		0,012	*	-0,063	
K_40	-0,018	**	-0,028	*	-0,042	*

Saarejärve männiku 10 cm-i sügavusel on aastatel 1997-2012 toimunud statistiliselt oluline pH alanemine, Al kontsentratsiooni tõus ning kaltsiumi kontsentratsiooni langus. 40 cm-i sügavusel on vastavate andmete põhjal pH ja Ca alanenud koos Al sisalduse vähenemisega, kuid viimane tulemus pole statistiliselt usaldusväärne.

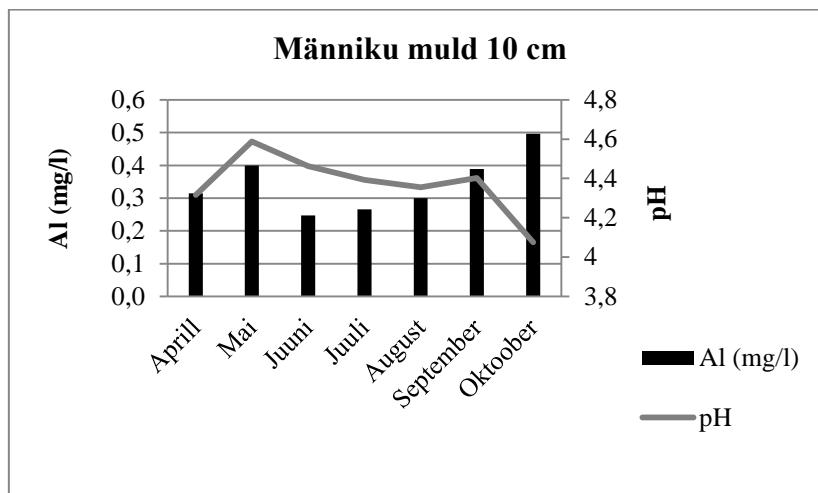
Saarejärve kuusiku mulla ülemises 10 cm kihis on sarnane tendents nagu männikus ehk pH ja Ca vähenemine, Al kontsentratsiooni tõus. Vaatamata sarnasele trendile on kuusiku pH ja Ca kontsentratsioonide muutus statistiliselt mitteoluline. Alumiiniumi, kaltsiumi ning pH vähenemine on aga statistiliselt olulised kuusiku sügavamas 40 cm kõrguses kihis (tabel 2; 3).

Tabel 3. Mann-Kendall'i trendianalüüs Saarejärve kompleksseire männiku 10 cm-l (M\_10), 40 cm-l (M\_40) ja kuusiku 10 cm-l (K\_10), 40 cm-l (K\_40) pH, liikuva alumiiniumi ( $\text{Al}^{3+}$ ) ja kaltsiumi ( $\text{Ca}^{2+}$ ) kontsentratsioonide sesoonne muutus (Q:- alanev trend; + tõusev trend) seireperioodil 1997-2012 ja selle andmerea statistiline usaldusväärsus (P: \*  $\alpha = 0.05$ ; \*\*  $\alpha = 0.01$ ; \*\*\*  $\alpha = 0.001$ ; +  $\alpha = 0.1$ ).

1997-2012		Aprill		Mai		Juuni		Juuli		August		September		Oktoober	
		Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P	Q	P
M_10	pH	-0,022	+	-0,040		-0,025		-0,043	*	-0,078	*	-0,060	+	-0,030	+
	Al (mg/l)	0,022	**	0,012	*	0,006		0,002		0,004		-0,003		0,016	
	Ca (mg/l)	-0,016		-0,225	*	-0,114		-0,010		-0,027		0,129		-0,013	
M_40	pH	-0,042	***	-0,043		-0,022		0,015		-0,033		-0,033		-0,072	**
	Al (mg/l)	0,036		0,026		0,008		-0,028		0,006		0,006		-0,015	
	Ca (mg/l)	-0,088	+	-0,110		-0,123	*	-0,067		-0,107		-0,107		0,080	
K_10	pH	-0,011		0,000		-0,007		-0,020		-0,017		0,000		0,013	*
	Al (mg/l)	0,016	**	0,019	*	0,008		0,006		0,000		0,001		0,010	
	Ca (mg/l)	-0,041		-0,071	+	-0,038		0,029		-0,100		-0,019		-0,115	*
K_40	pH	-0,027	**	-0,012		-0,028	+	-0,030	**	-0,012		-0,048	+	-0,013	
	Al (mg/l)	-0,042		0,004		-0,018		-0,047		-0,049	**	-0,038		-0,065	*
	Ca (mg/l)	-0,022		-0,120	+	-0,042		0,071		-0,035		-0,039		-0,062	

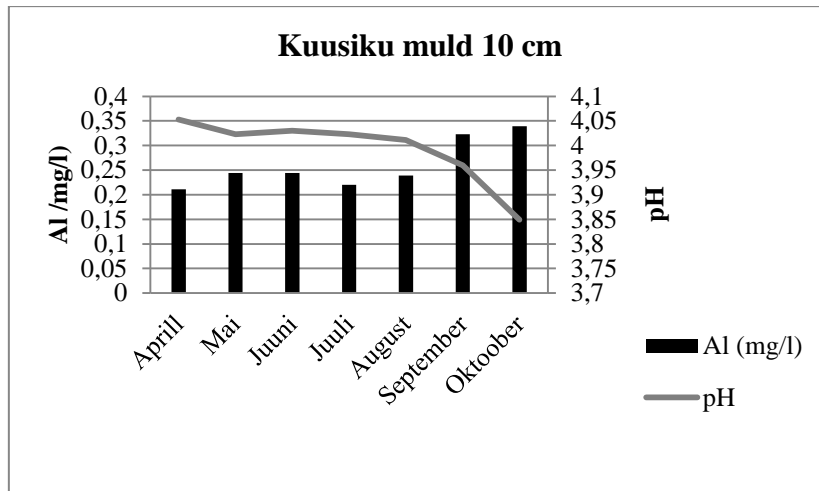
### Liikuv ehk ioonse alumiiniumi sisalduse sõltuvus mulla nõrgvee pH-st

Saarejärve kompleksseire alal on alates aastast 1997 mõõdetud liikuva alumiiniumi kontsentratsiooni kõrgemat taset männiku mulla nõrgvees. Mõõdetud kontsentratsioonid varieeruvad seire aastatel vahemikus 0,026-1,2 mg/l männikus (10 cm) ja 0,02-1,0 mg/l kuusikus (10 cm).

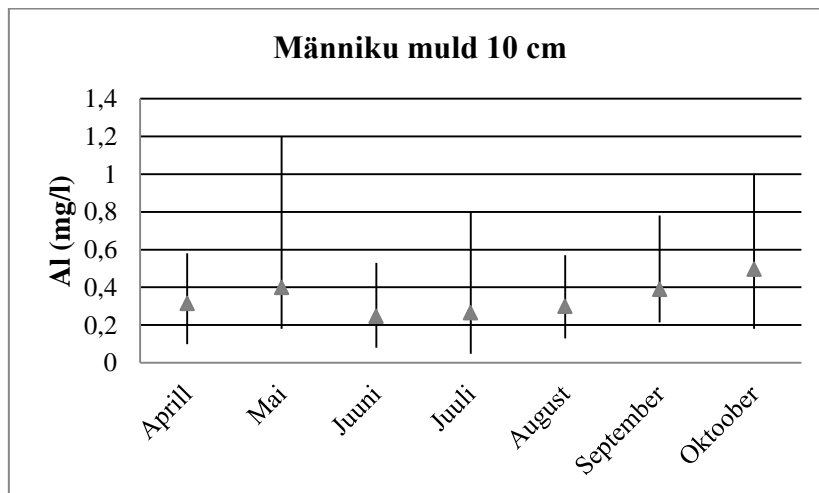


Joonis 5. Mulla keskmine pH ja keskmine liikuva alumiiniumi (Al; mg/l) kontsentratsiooni sesoonne dünaamika 1997-2012 Saarejärve kompleksseire ala männikus (10 cm).

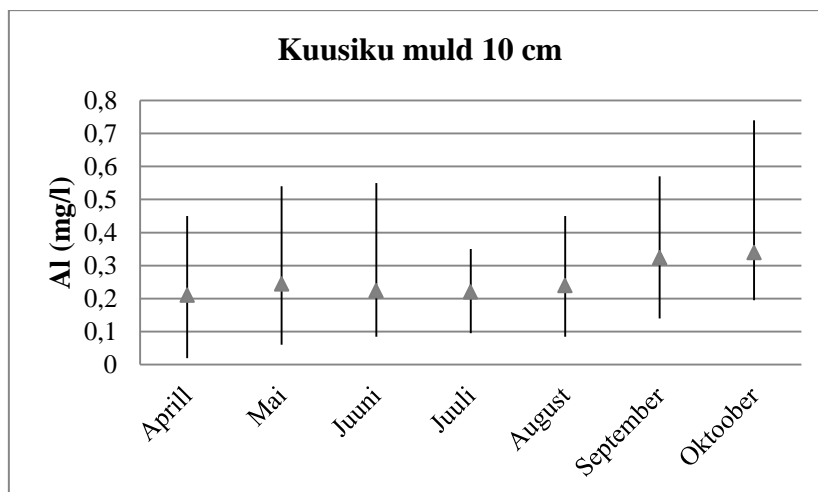
Männiku nõrgvee happesus jääb seireperioodil 4,2 ja 4,6 vahele, olles keskmiste väärtuste põhjal kõige kõrgem oktoobris (pH = 4,08) ning madalaim maikuus (pH = 4,59). Samuti liikuva alumiiniumi kontsentratsioon on kõrgeim oktoobris ning madalaim juunikuus (joonis 5). Kuusiku seirealal on mõõdetud seire aastatel mulla happesus vahemikus 3,51 ja 5,13, olles keskmiste väärtuste põhjal madalaim aprillis (pH = 4,05) ja kõrgeim oktoobris (pH = 3,85). Kuusiku ja männiku liikuva alumiiniumi keskmise kontsentratsiooni sisalduse sesoonne dünaamika on sarnane: kõrgemad kontsentratsioonid sügisel septembris ja oktoobris ning madalaimad suvel juunis-juulis (joonis 5; 6).



Joonis 6. Mulla keskmine pH ja keskmine liikuva alumiiniumi (Al, mg/l) kontsentratsioonide sesoonne dünaamika 1997-2012 Saarejärve kompleksseire ala kuusikus (10 cm).



Joonis 7. Liikuva alumiiniumi (Al, mg/l) kontsentratsioonide sesoonne muutlikkus Saarejärve kompleksseire ala männikus (10 cm) 1997-2012.



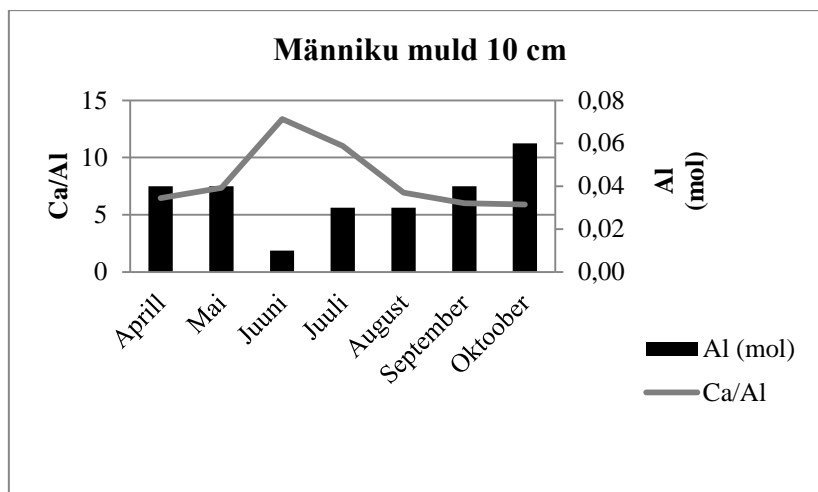
Joonis 8. Liikuva alumiiniumi (Al, mg/l) kontsentratsioonide sesoonne muutlikkus Saarejärve kompleksseire ala kuusikus (10 cm) 1997-2012.

#### Ca/Al suhte sõltuvus liikuvast alumiiniumist

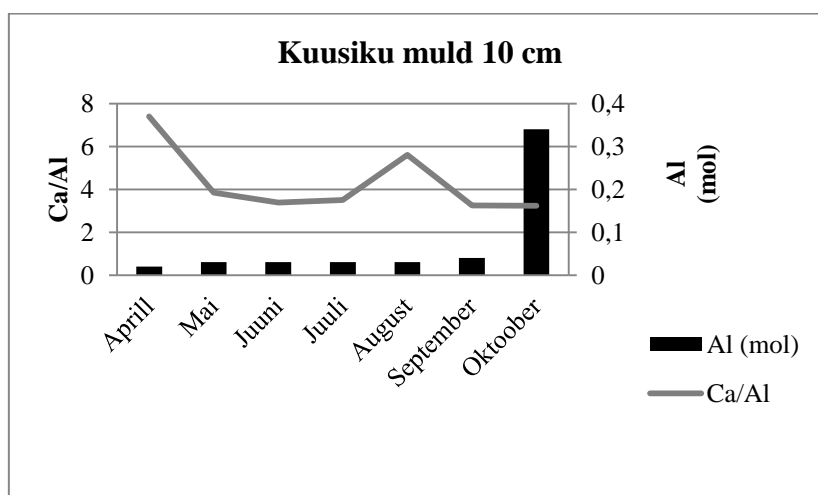
Kompleksseire ala männikus ja kuusikus 10 cm sügavusel on seire perioodil Ca/Al molaarne suhe reeglina üle 1 (joonis 9; 10). Vastavalt seireala mullavee liikuva alumiiniumi ja kaltsiumi kontsentratsioonist sõltub Ca/Al molaarse suhte väärtus, olles pöördvõrdelises seoses alumiiniumi kontsentratsiooniga.

Männiku mulla ülemise kihi (10 cm) nõrgveest on seire perioodil mõõdetud madalaim alumiiniumi kontsentratsiooni (0,01 mol) tase juunis, mil on suurim Ca/Al molaarne suhe (13,37). Madalaim Ca/Al väärtus on esinenud oktoobris (5,89), millal on ka mõõdetud alumiiniumi kontsentratsioon (0,06 mol) kõrgeim (joonis 9). Kuusiku mulla nõrgvees on aprillikuus kõrgeim Ca/Al molaarne suhe (7,4) ning madalaim liikuva alumiiniumi kontsentratsioon (0,02 mol) ning madalaim Ca/Al väärtus oktoobris (3,23), mil on keskmiselt esinenud üle 0,3 mol Al kontsentratsioon mulla nõrgvees (joonis 10).



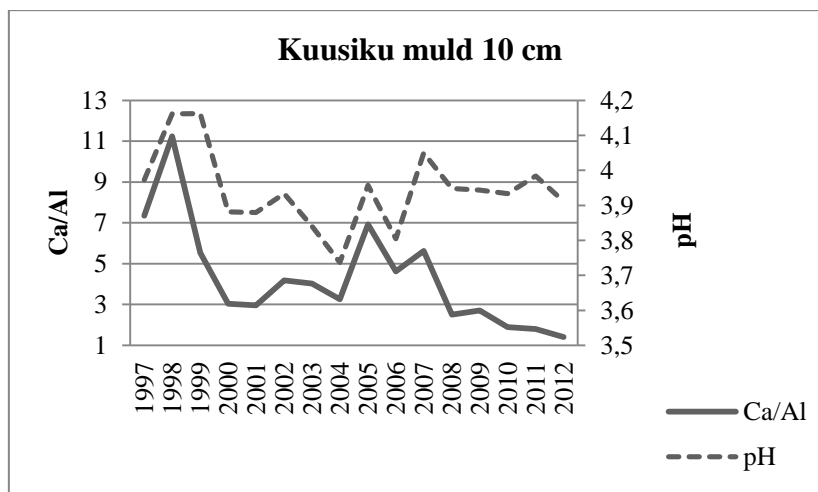


Joonis 9. Ca/Al molaarse suhte sõltuvus liikuva alumiiniumi (Al, mg/l) keskmisest väärtusest Saarejärve kompleksseire ala männiku mulla nõrgvees (10 cm) aastatel 1997-2012.

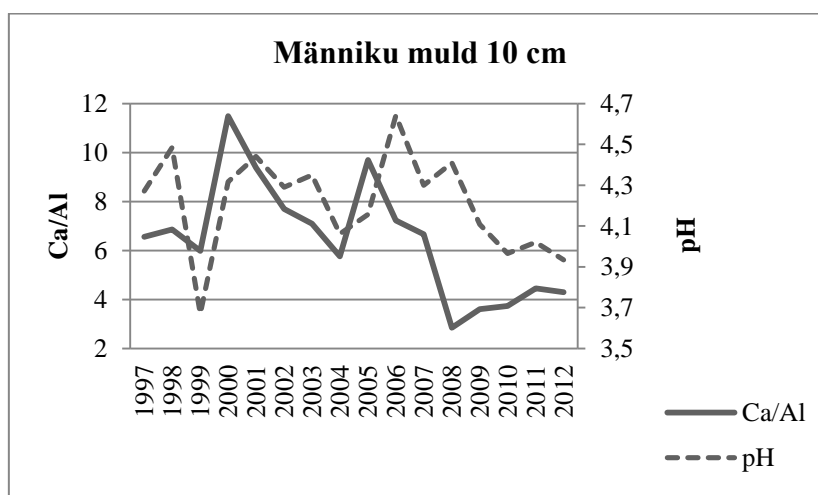


Joonis 10. Ca/Al molaarse suhte sõltuvus liikuva alumiiniumi (Al, mg/l) keskmisest väärtusest Saarejärve kompleksseire ala kuusikus (10 cm) aastatel 1997-2012.

Viimastel aastatel on männikus kui ka kuusikus pH ja Ca/Al molaarne suhe langenud võrreldes seire perioodi algusega (joonis 11; 12). Kuusikus on mulla nõrgvesi olnud happelisem esinedes vahemikus keskmiste väärtustena 3,7-4,2, männikus seevastu 3,9-4,6.



Joonis 11. Ca/Al molaarse suhte sõltuvus pH-st ning selle muutus Saarejärve kompleksseire ala kuusikus (10 cm) seire perioodil 1997-2012.

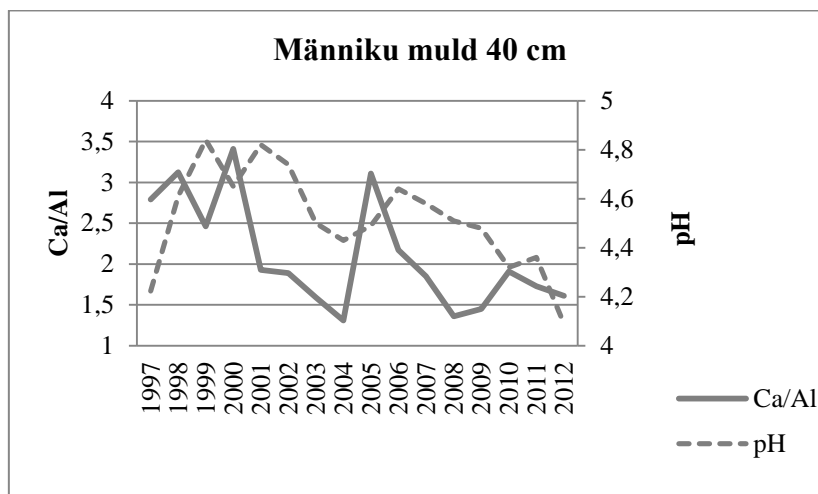


Joonis 12. Ca/Al molaarse suhte sõltuvus pH -st ning selle muutus Saarejärve kompleksseire ala männikus (10 cm) seire perioodil 1997-2012.

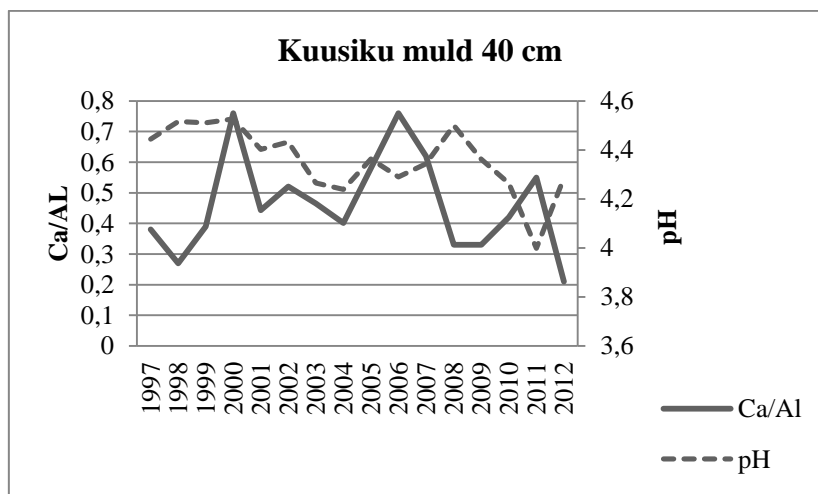
Jooniste 11 ja 12 põhjal on selgub, et Saarejärve männikus ja kuusikus 10 cm sügavusel on Ca/Al molaarse suhte ja pH vahel positiivne seos, mis väljendub kogu seire perioodi vältel pH -st sõltuvalt.

Saarejärve kompleksseire ala kuusiku 40 cm sügavusel on seireperioodil esinenud peamiselt Ca/Al molaarne suhe alla ühe, mis näitab, et aastatel 1997-2012 on olnud kuusiku 40 cm sügavusel peente juurte kasvuks ebasoodne keskkond (joonis 13).  $\text{Ca/Al} > 1$  esines Saarejärve kuusiku 40 cm sügavusel seireperioodi jooksul sesoonses lõikes vaid 1999, 2005 ja 2010 aprillikuus; 1998, 2006 mais; 2005 juuni; 2007 september; 2007 ja 2009 juulis ja 2003 oktoobris. Madalaim Ca/Al molaarse suhte väärtus mõõdeti 2012. aastal (0,2) ning kõrgeim

2006. aastal, mil väärtus oli 0,76. Männiku 40 cm sügavusel mõõdetavate tulemuste põhjal on jäänud kogu seire perioodil keskmine Ca/Al molaarne suhe üle väärtuse ühe (1,4-3,1) nagu ka männiku ja kuusiku 10 cm sügavusel (joonis 11; 12; 14).



Joonis 13. Ca/Al molaarse suhte sõltuvus pH -st ning selle muutus Saarejärve kompleksseire ala männikus (40 cm) seire perioodil 1997-2012.



Joonis 14. Ca/Al molaarse suhte sõltuvus pH -st ning selle muutus Saarejärve kompleksseire ala kuusikus (40 cm) seire perioodil 1997-2012.

## 6. Arutelu

Keemiliste elementide sisaldus taime juurtes sõltub eelkõige mulla keemilisest koostisest, mistõttu peetakse peenjuuri paremateks füsioloogilisteks indikaatoriteks kui taime maapealseid osi (Brunner *et al.*, 2002).

Okaspuude juurte keemiline koostis on üksteisest väga erinev, sõltudes peamiselt mulla tüübist ja selle füüsikalise-keemilistest omadustest. Seetõttu on ka varasemate uurimuste põhjal leitud, et taime peenjuurte keemilise koostise erinevus tuleneb eelkõige mullatüüpide erinevusest (Brunner *et al.*, 2002, *cit.* Persson *et al.*, 1995). Saarejärve männiku kui ka kuusiku mulla nõrgveest määratud liikuva alumiiniumi kontsentratsioonid on sarnased, kuid männiku ja kuusiku peenjuurte keemilise analüüsi käigus selgus, et männi peenjuurtes oli 2013. aastal alumiiniumi kontsentratsioon 1,6 korda kõrgem: vastavalt 1300 ja 810 mg/kg (Saarejärve kompleksseire...2013). Sama tendents jätkub ka männiku ja kuusiku maapealsetes osades: 2013. aastal erinesid täiskasvanud kuuskede ja mändide erivanuseliste okaste keemilised näitajad seitsmekordse vahega (männiku keskmine alumiiniumi sisaldus okastes 196,7 mg/kg; kuusikus 27,8 mg/kg) (Saarejärve kompleksseire...2013). 2013. aasta varise keemiline analüüs näitas 2,9 kordset alumiiniumi sisalduse vahet männiku ja kuusiku varises. Toodud erinevusele toetudes võiks arvata, et kuuskedel võib olla füsioloogiliselt suurem alumiiniumi tolerant või vastureaktsioon selle omastamisele mullast.

Mullas olevate toitainete lahustuvus ja omastamine juurte poolt sõltub eelkõige pH-st. Andmete lähem analüüs näitas positiivset seost pH ja Al-stressi inditseeriva Ca/Al molaarse suhte vahel (joonis 11, 12). Samale tulemusele on jõutud ka teistes uuringutes. I. Brunner ja kaasautorid (Brunner *et al.*, 2002) ja C.S Cronan ja D.F Grigal (Cronan, Grigal, 1995) on täheldanud, et Ca/Al molaarne suhe omab tugevat positiivset korrelatsiooni pH vahel, iseloomustades sellega liikuva alumiiniumi toksilist mõju taime kasvule (Cronan, Grigal, 1995; Hirano *et al.*, 2007; Vanguelova *et al.*, 2007). Seireperioodil 1997-2012 ületas Ca/Al molaarne suhe nii männikus kui kuusikus väärtust 1. Sellest tulenevalt ei saa kuusiku ja männiku juurte kasvukeskkonda pidada ebasoodsaks kõrge happesuse tõttu.

Ca/Al molaarse suhte väärtus alla 1 näitab, et konkreetsel alal võib ilmnedu Al-stress, madala pH ja liikuva alumiiniumi kõrge kontsentratsioonid võivad osutada taimekasvule ebasoodsaks keskkonnaks (Cronan, Grigal, 1995), sest ei ole puhverdatud karbonaatidega seotud Ca-

iooniga. Saarejärve seireala männiku ja kuusiku 10 cm sügavusel varieerus keskmine Ca/Al molaarne suhe 1997-2012 vahemikus 2,5-11,24 (joonis 11, 12). Vastavalt nendele andmetele puudub alumiiniumil otsene toksiline mõju männiku ja kuusiku peenjuurtele 10 cm sügavuses, kus peamine aktiivne peenjuurte mass kasvab. Kõrge Ca/Al molaarne suhe on tingitud kõrgest kaltsiumi kontsentratsioonist, mis puhverdab senini hästi nõrgvee happesuse tõusust tulenevaid liikuva alumiiniumi sisalduse tõusu nõrgvees. Andmete analüüs kinnitab hästi publitseeritud väidet et, kui pH langeb mullalahuses alla 4,2, siis liikuva alumiiniumi leostumine mulla lahusesse intensiivistub oluliselt (Gundersen, Beier, 1988). Saarejärve seireala männiku ja kuusiku 40 cm sügavusel (eluviaalhorisondi all) mõõdetud tulemuste analüüsi põhjal selgus, et indikaatornäitaja Ca/Al näitab männikus ka sellel sügavusel, et muldkeskkond peenjuurte kasvuks on soodne, kuid kuusikus on Ca/Al olnud kogu seireperioodi lõikes stabiilselt ebasoodne. Ca/Al molaarne suhe kuusiku 40 cm-l jäi perioodil 1997-2012 alla ühe, indutseerides puude peenjuurtes kasvule ebasoodsat keskkonda.

Käesolevas töös käsitletavates ökosüsteemides on mulla hapestumise tõusu peamiseks põhjuseks halvasti laguneva okkavarise (kõrge C/N suhe) aeglane mikroobne lagunemine. Aeglane lagunemine on tingitud okaste kõrgest ligniinisaldusest, mistõttu domineerib happelise reaktsiooniga seeneline lagunemine (Saarejärve kompleksseire...2012).

Saarejärve kompleksseire ala männikus ja kuusikus on aastatel 1997-2012 olnud liikuva alumiiniumi kontsentratsioon mulla nõrgvees kõrgeim sügiskuudel (joonis 7; 8) jäädes vahemikku 0,01-1,2 mg/l. Oktoobris ja novembris on mõõdetud ka madalaimad pH väärtused, jäädes reeglina alla  $\text{pH} < 4,2$ , millega kaasnebki kiire alumiiniumi sisalduse tõus mulla nõrgvees. Alumiiniumi kontsentratsiooni üle 2-3 mg/l  $\text{pH} < 5,5$  peetakse paljude taimeliikide puhul toksiliseks (Pahlsson, 1990). Alumiiniumi sisaldus Saarejärve seirealadel jääb toodud kriteeriumist madalamaks, kuid kontsentratsiooni tõus sügiskuudel võib omada kahjustavat mõju juurte kasvule, sest just sellel ajal toimub peenjuurte intensiivne kasv.

Seireperioodi terviklõikes ilmnes männikus ja kuusikus mulla hapestumise tendents, mis on olnud intensiivsem männikus. Jätkuv hapestumine Saarejärve männikus ja kuusikus loob veelgi soodsama keskkonna liikuva alumiiniumi vabanemiseks. Vastavalt intensiivsemale hapestumisele männikus ja kõrgemale alumiiniumi sisaldusele männi peenjuurtes, on alumiiniumi ringe Saarejärve männikus intensiivsem ja laiema skaalaga. Saarejärve kompleksseire aruandes 2013 on välja toodud männiku ja kuusiku okaste ja varise keemilise analüüsi tulemused, mille põhjal on erinevus männiku ja kuusiku okaste alumiiniumi

sisalduses mitmekordne. Nende andmete põhjal võib järeldada, et kõrgem alumiiniumi sisaldus männi okastes ja varises võib näidata kuuskede aktiivset kaitsekohastumist alumiiniumi omastamisele mullast. Looduses on hariliku kuuse juurestik maapinnalähedane ja seetõttu jääb domineeriv peenjuurte mass kõdukihti (kuni 10 cm sügavusse), seega 40 cm sügavusel esinev madal pH ja kõrge Al kontsentratsioon võib viia aktiivsete juurte kasvu tõrjumiseni antud sügavusel. Teema nõuab põhjalikumat uurimist, kuid andmetest võib esialgu järeldada, et kuusk on liikuva alumiiniumi suhtes tundlikum kui mänd.

## 7. Järeldused

Käesolevas lõputöös kasutatud Saarejärve kompleksseire kuusiku ja männiku mulla nõrgvee pH,  $\text{Al}^{3+}$  ja  $\text{Ca}^{2+}$  andmete analüüsi põhjal aastatest 1997-2012 saab järeldada järgmist:

1. Kogu seire perioodi ulatustes on toimunud Saarejärve männikus ja kuusikus mulla hapestumine.
2. Liikuva alumiiniumi ( $\text{Al}^{3+}$ ) vabanemine mullavette on seotud madala pH -ga. Kui  $\text{pH} < 4,2$ , algab intensiivne üldalumiiniumist  $\text{Al}^{3+}$  vabanemine mulla vette.
3. Liikuva alumiiniumi kontsentratsioon on kõrgeim sügiskuudel, mõjutades sellega taime peenjuurte kasvu, mis intensiivistub peale maaapealsete osade kasvu lõppemist.
4. Saarejärve kuusikus on peenjuurtes sisalduva alumiiniumi kontsentratsioon märgatavamalt madalam kui männikus, mistõttu võib kuuskedel olla vastav füsioloogiline kaitsekohastumine alumiiniumi vähemale omastamisele mullast.
5. Ca/Al molaarne suhe on sobilik Saarejärve kompleksseireala männiku ja kuusiku alumiinium-stressi iseloomustamiseks.

## 8. Kokkuvõte

Bakalaureusetöös kasutati Saarejärve kompleksseire allprogrammi andmeid ajavahemikust 1997-2012, mis on kogutud Teadusühingu IM SAARE ja keemiliselt analüüsitud OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse Tartu Keskkonnalabori poolt.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli uurida Saarejärve kompleksseire männiku ja kuusiku mulla nõrgvee alumiiniumi ja kaltsiumi kontsentratsioonide andmestikku koos pH väärtuse ja Ca/Al molaarse suhtega hindamaks nende muutumist seireperioodil ja kirjeldamaks mulla hapestumist. Samuti analüüsiti uurimistöö käigus liikuva alumiiniumi kontsentratsiooni sõltuvust teistest mulla keemilistest näitajatest (pH,  $\text{Ca}^{2+}$  ja Ca/Al).

Võimaliku alumiiniumi-stressi iseloomustamiseks analüüsiti vastava indikaatori- Ca/Al molaarse suhte ja  $\text{Al}^{3+}$  ning pH- vahelisi seoseid mulla nõrgvees. Viimane eesmärk oli ka vajalik välja selgitamaks Ca/Al molaarse suhte kui alumiinium-stressi iseloomustava indikaatori kasutamise kõlblikust Saarejärve kompleksseireala männikus ja kuusikus peenjuurte ja okaste keemiliste näitajate võrdlemiseks.

Bakalaureusetöös läbi viidud statistilise analüüsi käigus sai kinnitust varem püstitatud hüpotees Saarejärve kompleksseire männiku ja kuusiku mulla hapestumise kohta. Mulla hapestumist näitas 1997-2012. aastate pH väärtuse statistiliselt oluline alanemine. Lisaks täheldati antud perioodil alumiiniumi kontsentratsiooni tõusu ja kaltsiumi langust mulla nõrgvees, protsess oli intensiivsem männikus. Samuti leiti, et alumiiniumi sisaldus nõrgvees on eriti kõrge sügiskuudel, puude peenjuurte intensiivse kasvu perioodil ning kevadkuudel talvistest sulavetest põhjustatuna. Üldiselt oli aga Ca/Al molaarne suhe seire perioodil ühest kõrgem, mis tähendab, et alumiiniumi võimalik toksiline mõju on veel kompenseeritud suhteliselt kõrge Ca sisaldusega. Samal ajal registreeriti Ca/Al > 1 Saarejärve seireala kuusiku 40 cm sügavusel kogu seireperioodi jooksul, iseloomustamaks kuuse peenjuurte kasvule püsivalt ebasoodsaid tingimusi.

Hoolimata indikaatornäitaja Ca/Al ebasoodsamast näidust kuusikus mõõdeti kõrgeimad alumiiniumi sisaldused männi peenjuurtes. Sellest tulenevalt võib siit omakorda püstitada uue hüpoteesi järgmisteks uurimusteks: kuuskedel võib olla kohastumuslik eripära omastada alumiiniumi vähemal määral kui mändidel.



## **Aluminium flux in spruce and pine stands at Saarejärve integrated monitoring area**

### **Summary**

Since acid rain might result losses of exchangeable cations from soil, and cause adverse consequences for forest health and productivity, it is essential to study the further mechanisms of base cation displacement from the forest floor. It has been hypothesized to involve mobilization of aluminium from the mineral soil (Yanai *et al.*, 2004).

The main aim of this study was to analyze the process of soil acidification using a database of leaching soil water chemical characteristics ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , pH) for spruce and pine stands in 1997-2012 at Saarejärve integrated monitoring area (ICP IM station EE02). It is important to understand the theoretical basis of aluminium flux and its' dependence on other chemical characteristics in soil water. For that there are used soil leachate water data from Saarejärve environmental integrated monitoring assessment 1997-2012. Trend analysis was applied by using Mann-Kendalls' nonparametric test to identify the statistical confidence of data changes during monitoring period. All the results are presented in different tables and figures.

The quality of the deposition reaching the forest floor depends on the chemical composition of the precipitation and interaction with the forest canopy (Frey *et al.*, 2006). During the monitoring period 1997-2012 there was investigated acidification process in soil water of both coniferous stands at Saarejärve. It was shown by decreasing pH. The acidification process at Saarejärve is not caused by acidic bulk deposition but by acidic microbiological decomposition of litter in spruce and pine stands. Second, the level of pH and concentration of  $\text{Al}^{3+}$  in leachate water has strong dependence on each other. Results proved that in soil leachate water with  $\text{pH} < 4.2$  the acidity is mainly buffered by Al. At this level of pH aluminium compounds have toxic effect on plants fine roots and it is also supposed to be one of the important factors of forest decline in Europe (Ulrich, 1983; Gundersen, Beier, 1988). The concentration of  $\text{Al}^{3+}$  in soil water varied seasonally in coniferous stands: the highest concentrations were measured in autumn and the lowest in summertime. Since the growth of fine roots is most intensive during autumn, the high concentration of Al may cause damage effect on it. To specify the possible harm effect of Al to fine roots and thus plant growth, the indicator Ca/Al was used. The relation between Ca/Al and pH, and  $\text{Al}^{3+}$  was investigated. The value of Ca/Al mainly exceeded 1 during the period 1997-2012 which means that aluminium

does not have a toxic effect on fine root's growth. The exception was only found in spruce stand in depth of 40 cm where the molar ratio was continuously below value 1.

Moreover, there was detected an interesting phenomenon between the difference in adaption of root growth and Al uptake by roots for spruce and pine. The concentrations of Al in soil water were mainly the same in both stands during the monitoring period but the concentration of Al in fine roots was for nearly two times higher in the pine roots than in the spruce ones. Accordingly, it could be assumed, that the spruce is characterized by a different mechanism than the pine for root upake of toxic  $\text{Al}^{3+}$ . To understand more the effect of Al on growth of fine roots and the uptake of it by different plants in different conditions of soil, it is important to continue the environmental monitoring studies at this area.

## **9. Tänuavaldused**

Sooviksin avaldada suurt tänu enda juhendajale Jane Freyle, kes oli suureks abiks bakalaureusetöö koostamisel ja vajalike lähtematerjalide otsimisel. Lisaks olen tänulik kõigile tuttavatele, kes olid minule antud tööd koostades toeks ja abivalmid saksakeelsete artiklite tõlkimisel.

## 10. Kasutatud allikad

### a. Ajakirjad ja muud perioodilised väljaanded

1. Brunner, I., Brodbeck, S., Walthert, L. 2002. Fine root chemistry, starch concentration, and vitality of subalpine conifer forests in relation to soil pH. *Forest Ecology and Management* 165, 75-84.
2. Cronan, C.S., Grigal, D.F. 1995. Use of calcium aluminium ratio as indicators of stress in forest ecosystems. *Journal of Environmental Quality* 24, 209-226
3. Godbold, D.L, Jentschke, G., Marschner, P. 1995. Solution pH modifies the response of Norway spruce seedling to aluminium. *Plant and Soil* 171, 175-178.
4. Godbold, D. I., Jentschke, G. 1998. Aluminium accumulation in root cell walls coincides with inhibition of root growth but not with inhibition of magnesium uptake in Norway spruce. *Physiologia Plantarum* 102, 553-560.
5. Gundersen, P., Beier, C. 1988. Aluminium sulphate solubility in acid forest soils in Denmark. *Water, Air, and Soil Pollution* 39, 147-261.
6. Hirano, Y., Walthert, L., Brunner, I. 2006. Callose in root apices of European chestnut seedlings: a physiological indicator of aluminium stress. *Tree Physiology* 26, 431-440.
7. Hirano, Y., Mizoguchi, T., Brunner, I. 2007. Root parameters of forest trees as sensitive indicators of acidifying pollutants: a review of research of Japanese forest trees. *Journal of Forest Research* 12, 134-142.
8. Keltjens, W.G. 1995. Magnesium uptake by Al-stressed maize plants with special emphasis on cation interactions at root exchange sites. *Plant and Soil* 171, 141-146.
9. Ostrowska, A., Porebska, G., Gawlinski, S. 2008. Relations between the Yield of Pine and Ca/Al ratio in the growth environment and plants. *Polish Journal of Environmental Studies* 17, 917-923.
10. Pahlsson, A.M.B. 1990. Influence of aluminium on biomass, nutrients, soluble carbohydrates and phenols in beech (*Fagus-Sylvatica*). *Physiologia Plantarum* 78, 79-84.
11. Rout, G.R., Samantaray, S., Das, P. 2001. Aluminium toxicity in plants: a review. *Agronomie* 21, 3-21.
12. Ulrich, B., Mayer, R., Khanna, P. K. 1979. Deposition von Luftverunreinigungen und ihre Auswirkung in Waldökosystemen in Sollingen. *Schriften aus der Forstlichen*

Fakultät der Universität Göttingen und der Niedersächsischen Forstlichen Versuchsanstalt 58, 1-291.

13. Ulrich, B. 1983. An ecosystem oriented hypothesis on the effect of air pollution on forest ecosystems. Report and background papers 1982 Stockholm Conference on the acidification of the environment. Ecological Effects of Acid Deposition, 221-231.
14. Vanguelova, E. I., Hirano, Y., Eldhuset, T. D., Sas-Paszt, L., Bakker, M. R., Püttsepp, Ü., Brunner, I., Lõhmus, K., Godbold, D. 2007. Tree fine root Ca/Al molar ratio- Indicator of Al and acidity stress. Plant Biosystems 141, 460-480.
15. Salmi, T., Määttä, A., Antila, P., Ruoho-Airola, T., Amell, T. 2002. Detecting trends of annual values of atmospheric pollutants by Mann-Kendall test and Sen's slope estimates- the Excel template application MAKENS. Publication on Air Quality 31, 1-35.
16. Yanai, R.D., Phillips, R.P., Arthur, M.A., Siccama, T.G., Hane, E.N. 2004. Spatial and temporal variation in calcium and aluminium in Northern hardwood forest floors. Water, Air, and Soil Pollution 160, 109-118.

#### b. Raamatud ja muud monograafiad

17. Astover, A. 2012. Mullateadus. Tartu, Eesti Maaülikool, 481 p.
18. Breemen, N.; Buurman, P. 2002. Soil Formation. London, Kluwer Academic Publisher, 342 p.
19. Lukac, M., Godbold, D. L. 2011. Soil ecology northern forest: a belowground view of a changing world. New York, Cambridge University Press, 268 p.
20. Nironen, M. 1993. Manual for integrated monitoring. Helsinki, IS Paino, 111 p.

#### c. Käsikirjad

21. Frey, J., Pajuste, K., Kabral, N., Frey, T. 2006. Kompleksseire Eestis 1995-2005 (Käsikiri Keskkonnaministeeriumi valduses), Tartu.
22. Linder, M. 2004. Saare järve valgla metsakasvukohatüüpide andmebaasi võrdlev analüüs digitaalse mullakaardiga. Bakalaureusetöö, Tartu Ülikool, Geograafia osakond, Tartu.
23. Teadusühing IM Saare. 2013. Riikliku keskkonnaseire programmi allprogramm „Kompleksseire Saarejärvel“. Aruanne 2013, Tartu.

#### d. Internetiallikad

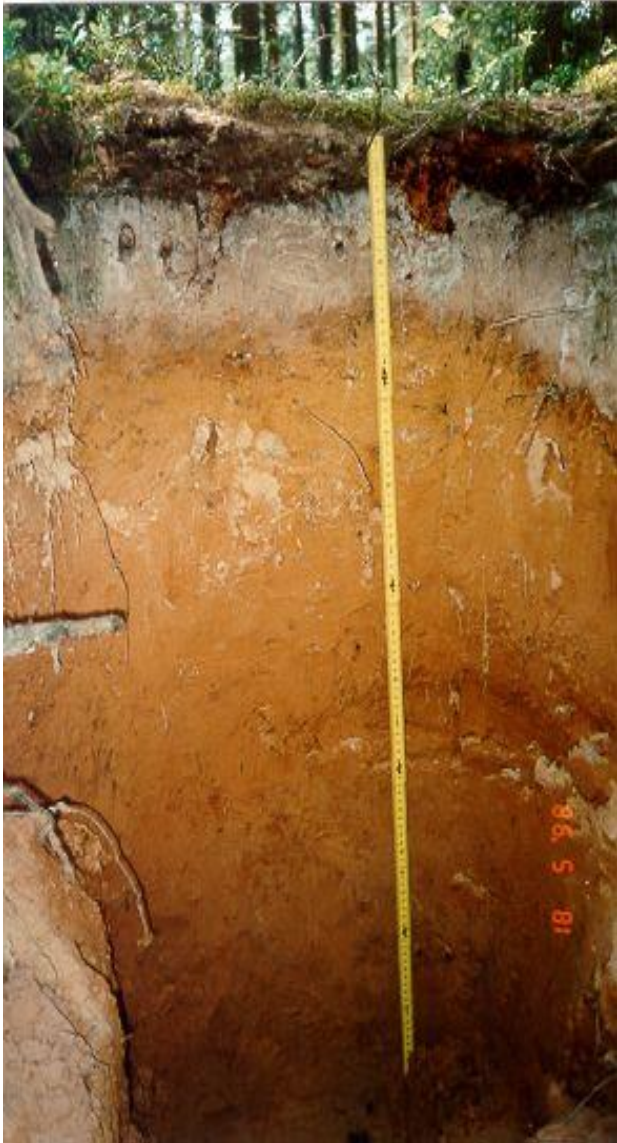
24. Finnish Environment Institute. 1998. International Cooperative Programme on Integrated Monitoring of Air Pollution Effects on Ecosystems (ICP IM). [www.syke.fi/en-US/Research\_Development/Ecosystem\_services\_and\_biological\_diversity/Monitoring/Integrated\_Monitoring]. Viimati külastatud: 09.05.2014.
25. Keskkonnaministeerium. 2009. Eesti viies kliimaaruanne. ÜRO kliimamuutuste raamkonventsiooni elluviimise kohta. [www.envir.ee/orb.aw/class=files/action=preview/id=1174679/V\_kliimaaruanne\_est.pdf]. Viimati külastatud 12.05.2014.
26. Loide, V. 2008. Mulla happesus ja selle neutraliseerimine. [www.eria.ee/www/wp-content/uploads/2012/04/Mulla\_happesus.pdf]. Viimati külastatud 09.03.2014.
27. Teadusühing IM Saare. 1997. Riikliku keskkonnaseire programmi allprogramm „Kompleksseire Saarejärvel“. [www.seire.keskkonnainfo.ee/index.php?option=com\_content&view=article&id=2078&Itemid=391]. Viimati külastatud 10.04.2014.
28. Teadusühing IM Saare. 2000. Riikliku keskkonnaseire programmi allprogramm „Kompleksseire Saarejärvel“. [www.seire.keskkonnainfo.ee/index.php?option=com\_content&view=article&id=2078&Itemid=391]. Viimati külastatud 10.04.2014.
29. Teadusühing IM Saare. 2005. Riikliku keskkonnaseire programmi allprogramm „Kompleksseire Saarejärvel“. [www.seire.keskkonnainfo.ee/index.php?option=com\_content&view=article&id=2078&Itemid=391]. Viimati külastatud 10.04.2014.
30. Teadusühing IM Saare. 2010. Riikliku keskkonnaseire programmi allprogramm „Kompleksseire Saarejärvel“. [www.seire.keskkonnainfo.ee/index.php?option=com\_content&view=article&id=2078&Itemid=391]. Viimati külastatud 10.04.2014.
31. Teadusühing IM Saare. 2012. Riikliku keskkonnaseire programmi allprogramm „Kompleksseire Saarejärvel“. [www.seire.keskkonnainfo.ee/index.php?option=com\_content&view=article&id=2078&Itemid=391]. Viimati külastatud 10.04.2014.

32. Saasteainete kaugkande seire kodulehekülg- EMEP. [[www.emep.int](http://www.emep.int)]. Viimati külastatud 12.05.2014.

## Lisad 1-2

LISA 1. Keskmiselt leetunud leedemulla profiil Saarejärve pohlamännikus (Frey jt, 2006).

### Keskmiselt leetunud leedemuld

	<b>O1</b> 0-3 cm	Okka- ja samblavarisest metsakõdu ülemine kiht
	<b>O2</b> 3-6 cm	Tihedalt juurestatud ja seenehüüfidega põimunud kõdu, milles taimeosad äratuntavad
	<b>O3</b>	Pesiti, ulatudes ka järgmise horisondi sisse
	<b>E</b> 6-16 (20) cm	Ebaühtlase tusedusega valkjashall liiv huumuslaikude ja üksikute juurtega
	<b>Bf</b> 16-40 cm	Hele kollakaspruun tihenemata liiv, ülaserv tumedam; üleminek aeglane ja ebaselge
	<b>BfC</b> 40-90 cm	Eelmisest heledam pruunikaskollane liiv, sujuv üleminek heledamaks
	<b>C</b> 90-110 cm	Valkjaskollane liiv



LISA 2. Sügavalt leetunud leedemulla profiil Saarejärve mustikakuusikus (Frey jt, 2006).

### Sügavalt leetunud leedemuld

	<b>O1</b> 0-1 cm	Okka- ja samblavarisest moodustunud metsakõdu ülemine kiht
	<b>O2</b> 1-9 cm	Viltja iseloomuga, seenehüüfidest ja juurtest tihedasti läbipõimunud kõdukiht, milles läätsedena hästihumifitseerunud metsakõdu
	<b>E</b> 10-32 (40) cm	Ülaosas huumusainete sisseuhtest määrdunud hall liiv, allpool valkjashall liiv, horisondi alumine piir selge, kuid ebaühtlane
	<b>Bhf</b> 32-75 cm	Horisondi ülaosas tumepruun tihenend liiv, mis asetseb kitsa lainelise ribana, tungides juurekäikude ümbruses sügavamale. Üksikuid nõrgkivi konkretsioone esineb ka allpool. Üleminekul järgmisesse horisonti muutub liiv aeglaselt heledamaks
	<b>C</b> 75+ cm	Valkjaskollane liiv

## **Lihtlitsents**

### **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Riina Nõupuu,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
**„Alumiiniumi ringe Saarejärve männikus ja kuusikus“**,

mille juhendaja on Jane Frey,

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **19.05.2014**